

- 12) S. F. CARTER: Proc. Elect. Fur. Steel, 7 (1949), p. 267~301.
- 13) 沢繁樹: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 1166~1172.
- 14) J. H. WALSH et al: J. Metals 8 (1959), p. 1568~1576.
- 15) 的場幸雄・不破祐・佐藤昭喜: 学振 19 委 2317 (1951).

(76) 水蒸気の溶融鋼滓への溶解平衡について

(鋼滓中の水素に関する研究—I)

川崎製鉄技術研究所

工博 今井光雄・○大井 浩・江見俊彦

On the Equilibria of Hydrogen between Water Vapor and Molten Slags.

(A study on hydrogen in steelmaking slags — I)

Dr. Mituo IMAI, Hiroshi Ooi and Toshihiko EMI.

I. 緒 言

溶鋼中の水素の挙動を明らかにするには、炉内雰囲気ガス—溶鋼間の水素の挙動のみならず鋼浴と炉内ガスの中間にある鋼滓を通しての、炉内雰囲気ガス—鋼滓、鋼滓—溶鋼、間における水素の挙動を知る必要がある。

著者らは前報¹⁾において鋼滓中の水素の分析法について報告したがこの分析法を用いて現場鋼滓中の水素の挙動を調査した結果鋼滓は溶鋼の数倍の水素を含むことや鋼滓の水素の吸収放出は溶鋼のそれに比して若干遅い傾向を認めた。しかし現場鋼滓においては影響する因子が多いので鋼滓中の水素の挙動の正確な評価は困難であった。今回この問題を明らかにするため実験室で水蒸気雰囲気の下で CaO-SiO₂-FeO 3 成分系合成鋼滓および塩基性平炉低炭素鋼滓への水素の溶解吸収における平衡到達時間および水蒸気分圧の影響を求めた。この結果を報告する。

II. 実験装置

水蒸気のキャリアーガスとしてアルゴンを使用した。市販のアルゴンシリンダーからガス清浄装置、流量計、水蒸気飽和器、恒温槽を通して所定の水蒸気分圧のガスを反応炉に導入する。水蒸気の凝結を防ぐため恒温槽から反応炉までの間は管の予熱を行なった。反応炉の構造は Fig. 1 に示すごときもので加熱には炭化珪素発熱体を用いている。炉内に反応管としてシンターアルミナ製内径 38mm 外径 48mm 長さ 900mm の気密な管を設置し内部に熱遮蔽板を有するガス導入管および温度

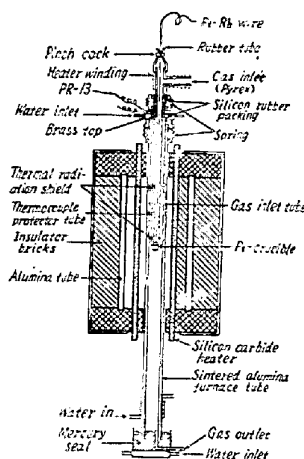


Fig. 1. Design of the furnace used in the experiment.

銀は鋼滓の急冷にも用いる。

III. 鋼滓試料の調整と実験方法

実験用合成鋼滓は CaO-SiO₂ の 2 成分系が望ましかつたが融点が高いので酸化鉄を 24% および 33% 添加して 3 成分系とした結果広範囲の塩基度をとることができた。沈降炭酸カルシウム、石英、蓆酸第一鉄より作った CaO, SiO₂, Fe₂O₃ を適当に配合し白金坩堝中 1550°C で溶解し急冷後 -100 mesh に粉碎して準備した。塩基性平炉低炭素鋼滓は現場炉内から汲出し急冷後 -100 mesh に粉碎し磁選したものを用いた。供試鋼滓の組成を Table 1 に示した。

Table 1. Chemical composition of slags used.

Slag	Check analysis (mol%)					
	CaO	SiO ₂	(FeO)t	MgO	MnO	
CaO-SiO ₂ - (FeO)t ternary synthetic slag	A	21.6	52.0	26.4		
	B	29.1	46.4	24.5		
	C	33.3	42.4	24.3		
	D	38.7	37.0	24.3		
	E	52.0	25.1	22.8		
	F	57.6	18.7	23.7		
	G	18.8	47.2	34.0	nil	nil
	H	26.6	40.6	32.8		
	I	31.9	35.2	32.9		
	J	33.4	33.0	33.6		
	K	46.7	23.5	29.8		
	L	51.0	16.3	32.7		
Basic O. H. low C. steel slag	40.1	15.2	16.7	17.9	7.6	

恒温槽を所定の温度に昇温し反応炉を 1550°C に保持した後鋼滓試料 6g を入れた白金坩堝を反応管内に入れ水銀シールをする。清浄装置を通した乾燥アルゴンで反応管内を置換し白金坩堝を吊上げる。乾燥アルゴン気流中で鋼滓が溶融し 1550°C に達してから 30 分間保持した後コックを切換えてアルゴン飽和器、恒温槽を通し

て所定の水蒸気分圧にして反応管に送り 150 ml/mn で鋼滓に吹き付け実験を開始する。所定の時間水蒸気アルゴンガスを通し終るとただちに白金坩堝を吊降ろし水銀中に急冷する。冷却後白金坩堝から鋼滓を取り出しデシケータ中に保存し前報¹⁾の鋼滓中水素分析装置で定量する。引続いて実験を行なう時は反応管内の水蒸気を乾燥アルゴン 500 ml/mn で 10 分間 flush した後、前述と同一操作を繰返す。

IV. 実験結果

(1) 鋼滓試料の冷却および保存期間における水素の逸出

溶融鋼滓の急凝固時および凝固—分析までの保存期間における水素の逸出について調べた結果を Table 2 に示した。Air cooling は白金坩堝を反応管から 3 秒間以内で吊下げ空冷したもの、mercury quench は水銀シール中に 3 秒間以内に吊下げ冷却したもので同一試料についてこの程度の冷却速度の差では鋼滓水素量に有意差はなかつた。また鋼滓中の水素は白金坩堝から試料採取後デシケータ中に 24 日間保存しても逸出する傾向は見られない。

Table 2. The effect of cooling rate and storing time on hydrogen contents of various slags.

Slag	Hydrogen content of slag (ppm)					
	Method of cooling from 1550°C		Time after sampling (day)			
	Air-cooling	Mercury-quench	0	3	15	21
Basic O. H. low C steel slag	22.8	25.3	31.0	30.0		
	26.2	25.6				
CaO-SiO ₂ -(FeO)t ternary synthetic slag	B C D E H J K	17.7	19.3	18.2	17.6	
				17.9	17.9	
				21.0		20.3
				20.3		21.1
				23.2		24.2

(2) 溶融鋼滓の水素吸収における平衡到達時間

Table 1 に示した 塩基性平炉低炭素鋼滓について水蒸気分圧 36.3, 76.0, 152.0 mmHg における反応時間と水素吸収量の関係を Fig. 2 に示した。凝固鋼滓から推定した鋼滓溶融時の表面積は 4 cm², 厚さは 4.7 mm である。水蒸気分圧に関係なく約 60 分で平衡に達しこれは CaO-SiO₂-FeO 3 成分系合成鋼滓においても同様であつた。全吸収量の 2/3 程度の水素は水蒸気との反応開始後 10 分で吸収されており水蒸気分圧が大きいほど水素吸収速度が大きい。

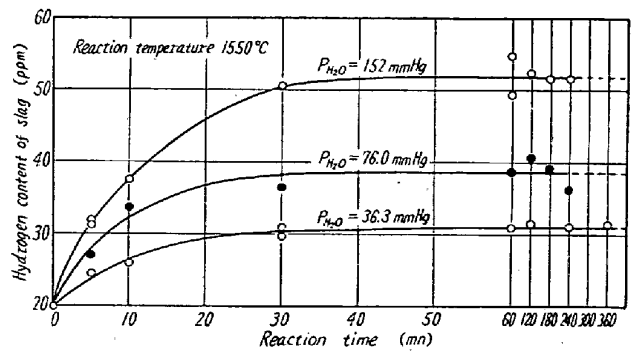


Fig. 2. Hydrogen contents of basic open hearth slags plotted against reaction time with a gas mixture of argon and water vapor.

(3) 溶融鋼滓の平衡水素量と水蒸気分圧の関係

CaO-SiO₂-FeO 3 成分系合成鋼滓, 塩基性平炉低炭素鋼滓について水蒸気分圧と平衡水素量の関係を求め Fig. 3 に示した。鋼滓組成に関係なく平衡水素量と水蒸気分圧の平方根の間には零点を通る直線関係が得られた。この関係を水蒸気分圧 760 mmHg に外挿して CaO-SiO₂-FeO 3 成分系合成鋼滓, 塩基性平炉低炭素鋼滓の飽和水素量はそれぞれ 50~100 ppm, 130 ppm 程度と推定される。

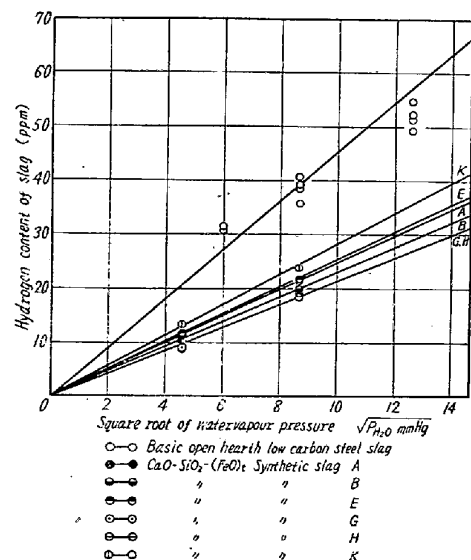


Fig. 3. The relation between the hydrogen content of slags and the square-root of water vapor pressure. Tests were run in water vapour—argon mixtures at 1550°C.

塩基性平炉で燃料を停止すると²⁾停止後 5 分で炉内水蒸気分圧は 60→20 mm Hg, 鋼浴中水素量は 4→2.5 ppm, となり以後の減少はないが鋼滓中水素量は停止後 5 分で 28→18 ppm, 10 分で 11 ppm となり, なお減少する傾向があり, 鋼滓中水素量におよぼす水蒸気分圧の影響は大きくかつ鋼滓が水素平衡に達するに要する時間

はやや永くこれは本実験結果と一致している。

なお熔融鋼滓の平衡水素量と水蒸気分圧の平方根の間に零点を通る直線比例関係があることは鋼滓中に水素が OH⁻ イオンの形で溶解することを示唆しておりこの点についてはなお検討したいと考えている。

V. 結 言

水蒸気の熔融 CaO-SiO₂-FeO 3 成分系合成鋼滓への溶解吸収を調べ水素吸収は 60 分で平衡に達し水蒸気分圧が大きいほど吸収は大きく、水蒸気分圧の平方根と吸収水素量の間には零点を通る直線比例関係があることをあきらかにした。

文 献

- 1) 今井, 中山, 大井, 江見: 鉄と鋼, 45 (1959) 9, p. 1080~1082.
- 2) 今井, 中山, 岡部, 大井, 江島: 鉄と鋼, 45 (1959) 9, p. 955~957.

(77) 熔融鋼滓の水素溶解度におよぼす塩基度の影響

(鋼滓中の水素に関する研究—II)

川崎製鉄技術研究所

工博 今井光雄・大井 浩・江見俊彦

Effect of Basicity on the Solubility of Hydrogen in Molten Slags.

(A study on hydrogen in steelmaking slags — I)

Dr. Mituo IMAI, Hiroshi Ooi and Toshihiko EMI.

I. 緒 言

塩基性平炉鋼は酸性平炉鋼に比較して同一鋼種を溶製した場合に水素含有量が大きであることがすでに良く知られている。この傾向は平炉に限らず電弧炉においても同様で鋼滓の塩基度の相違によるものと考えられる。すなわち塩基度が変化すると鋼滓の水素の飽和溶解度や通過速度がそれに対応して変化すると推測されるがこの問題に対してはまだ定量的研究はほとんどない。

今回前報の実験装置を用いて CaO-SiO₂-FeO 3 成分系合成鋼滓について塩基度 0.4 から 3.1 の範囲で水蒸気分圧 76.0, 21.1 mmHg における平衡水素溶解度を測定して塩基度の影響を検討し、さらに塩基性平炉, 塩基性電弧炉, 酸性平炉の製鋼途上の鋼滓の塩基度と水素含有量を調査して実験結果との比較を行なった。

鋼滓の平衡水素溶解度におよぼす温度の影響を求めて水素の鋼滓中への溶解熱を計算した。

II. CaO-SiO₂-FeO 3 成分系合成鋼滓の平衡水素量におよぼす塩基度の影響

熔融鋼滓の平衡水素量におよぼす塩基度の影響を調べるため前報の実験装置および CaO-SiO₂-FeO 3 成分系合成鋼滓 A~L を用いて温度 1550°C, 水蒸気分圧 21.1, 76.0 mmHg で平衡実験を行ない Fig. 1 を得た。CaO が増しモル比 CaO/SiO₂ が 1 より大になると, FeO 24, 33 mol% いずれの鋼滓においても水蒸気分圧に関係なくほぼ直線的に水素の溶解度は増加する。一方 SiO₂ が増し CaO/SiO₂ が 1 以下になると FeO 24 mol% では CaO/SiO₂=1 を最小として水素の溶解度はふたたび増加する傾向があるが FeO 33 mol% ではやや異り CaO/SiO₂=1 以下では水素溶解度は CaO/SiO₂ に関係なく一定の小さな値を示した。このように CaO/SiO₂=1 を境として水素の溶解の傾向が全く異なるのは熔融鋼滓中への水素の溶解機構が変わるためではないかと考えられる。

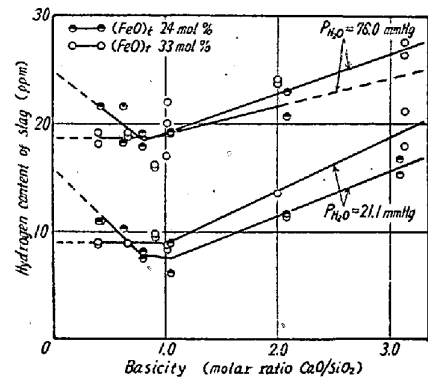


Fig. 1. Effect of basicity on the hydrogen content of CaO-SiO₂-(FeO)_t synthetic slags. Tests were run in water vapour-argon mixtures at 1550°C.

III. 現場鋼滓の調査結果と実験結果の比較

Fig. 2 は塩基性平炉 (B. O. H. と略称) 低炭素鋼の溶落から出鋼にいたる鋼滓中の水素含有量を塩基度についてプロットしたものである。精錬中の鋼滓表面の水蒸気分圧や鋼滓組成の変化などの影響があるにもかかわらず両者の間には危険率 1% で高度の相関がある。この直線の

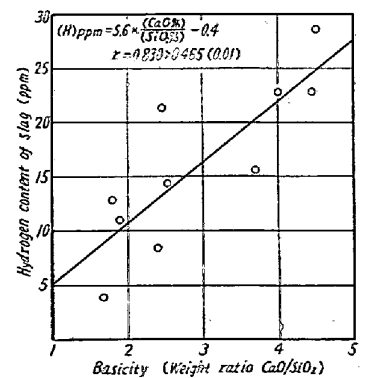


Fig. 2. The relation between basicity and hydrogen content of basic-open hearth low-carbon steel slags during refining.